

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ ЕКАТЕРИНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АКВАТЕРМОЛИЗА

А.Н. Михайлова, Д.А. Феоктистов, В.И. Морозов

Научный руководитель д.х.н. Г.П. Каюкова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

Истощение запасов легкой нефти заставляет обращать все большее внимание в сторону изучения нетрадиционных источников углеводородного сырья. В связи с этим освоение месторождений тяжелых сверхвязких нефтей и природных битумов представляется важной задачей, решение которой, несмотря на долгую историю изучения, пока не найдено и требует дополнительных научных основ и результатов. Сверхвязкие нефти и природные битумы пермской системы отличаются значительными колебаниями вязкости, повышенным содержанием асфальтенов и смол и агрессивных компонентов – тяжелых металлов и серы [2], что создает сложности при их добыче и обуславливает необходимость более детального изучения их состава и свойств. Цель работы – изучение закономерностей преобразования углеводородного и гетероатомного состава тяжелой нефти в условиях модельных лабораторных экспериментов.

Объектом данного исследования служила тяжелая сверхвязкая нефть Екатеринбургского месторождения из пермских отложений территории Татарстана. Опыты по преобразованию нефти были проведены в автоклаве при температуре 300°C и давлении 7 МПа в среде углекислого газа. В качестве порообразующего материала использовали каолин. Содержание воды в системе составило 30 % к весу взятого образца породы. В качестве катализатора использовали композицию карбоксилатов металлов – железа, кобальта и меди. Продолжительность процесса – 5 часов. Экстракцию образца после опыта проводили в аппарате Сокелетта смесью органических растворителей. Из исходной нефти и продукта опыта по стандартной методике в 40-кратном количестве гексана осаждали асфальтены. Групповой состав мальтенов определяли согласно ГОСТ 32269 – 2013, который является аналогом применяемого за рубежом «SARA»-анализа, и выделяли следующие фракции: насыщенные углеводороды, нафтено - ароматические соединения, полярные ароматические соединения – смолы.

Особенности преобразования состава нефти до и после опыта находят отражение в групповом составе (рисунок 1). Согласно полученным результатам в продукте каталитического акватермолиза наблюдается значительное увеличение содержания углеводородных компонентов и снижение содержания смол и асфальтенов. В нефти после опыта содержание насыщенных углеводородов увеличивается с 25,91% до 33,34%. Содержание ароматических соединений также возрастает с 22,59% до 28,47%. При этом количество смол по сравнению с исходной нефтью снижается с 35,10% до 23,61%. Содержание асфальтенов также снижается с 16,40% до 14,58%. Это дает основание полагать, что увеличение количества углеводородов в нефти после опыта происходит за счет деструкции асфальто-смолистых веществ.

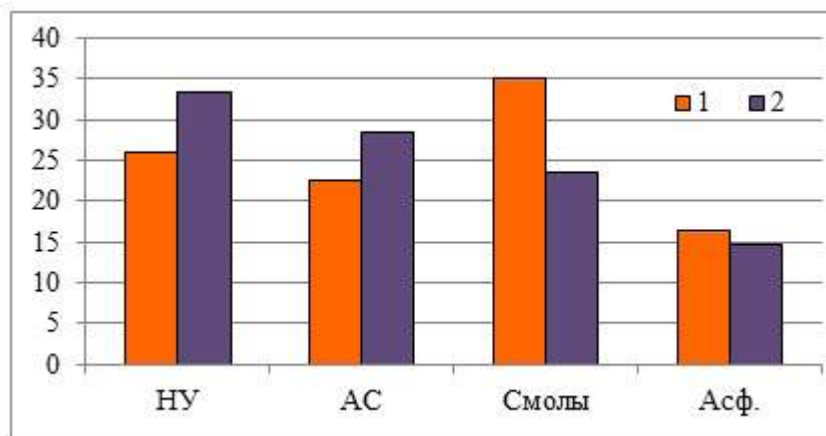


Рис. 1. Компонентный состав нефти: 1 – до опыта; 2 – после опыта:
НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; асф. – асфальтены

Результаты исследования структурно – группового состава нефти до и после опытов, а также асфальтенов, представлены в таблице и на рисунке 2. По данным ИК-спектроскопии, нефть, и асфальтены после опыта характеризуются увеличением интенсивности полосы 1600, характерной для ароматических структур, вследствие чего коэффициент ароматичности S_1 увеличивается: с 2,71 до 3,10 для нефти, и с 5,77 до 8,91 для асфальтенов (таблица). В спектрах нефти и асфальтенов после опыта также возрастает интенсивность ароматического триплета в области 880-730 см^{-1} . Кроме того, на спектрах продуктов опыта появляется пик в области 695, который свидетельствует о присутствии моноциклических ароматических соединений [1]. Это позволяет сделать вывод о том, что в условиях опыта протекают процессы, связанные с ростом числа ароматических структур. Значительное увеличение ароматичности асфальтенов при каталитическом акватермолизе по сравнению с

асфальтенами из исходной нефти свидетельствует об интенсивном протекании реакций деструкции алкильных заместителей. На ИК-спектрах продуктов опыта увеличивается интенсивность полосы поглощения 1710, что свидетельствует об увеличении в их структуре содержания кислородных групп. При этом интенсивность пиков в области 1030, характерных для сульфоксидных групп, снижается, что находит свое отражение в снижении показателя осерненности C_5 : с 0,33 до 0,07 для нефти и с 0,42 до 0,10 для асфальтенов.

Таблица

Данные ИК - спектроскопии образцов екатериновской нефти до и после опытов

№	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения							Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C_1^*	C_2	C_3	C_4	C_5
Нефть												
1	0	0,04	0,19	1,99	0,89	0,66	0,07	2,71	0,02	0,44	4,90	0,33
2	0,11	0,35	0,31	2	0,95	0,14	0,10	3,10	0,17	0,47	3,42	0,07
Асфальтены												
1	0,11	0,16	0,52	1,99	0,76	0,84	0,09	5,77	0,08	0,38	1,63	0,42
2	0,08	0,30	0,98	2	1,10	0,20	0,11	8,91	0,15	0,55	1,23	0,10

$*C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности);
 $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности)

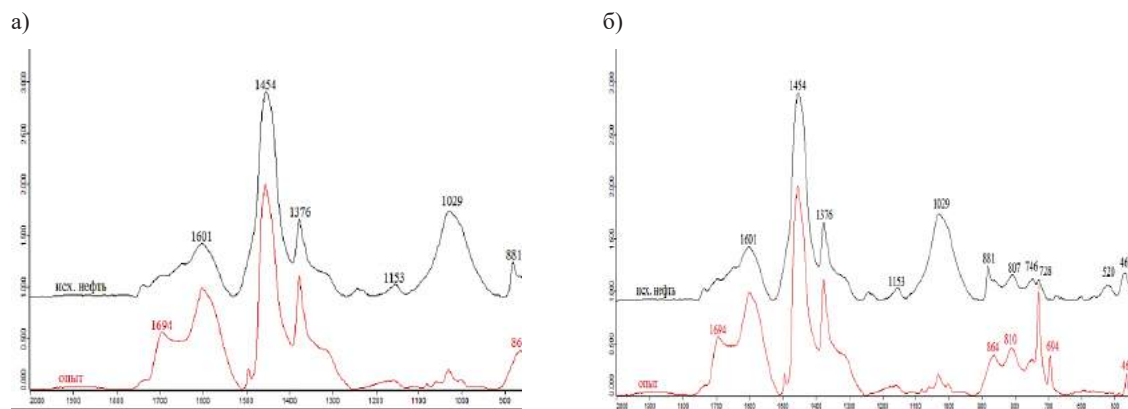


Рис. 2. ИК – спектры: а) нефти до и после опыта; б) асфальтенов из нефти до и после опыта

По данным ЭПР анализа в асфальтенах продукта опыта возрастает концентрация свободных радикалов с 710 до 1297 и снижается концентрация четырехвалентного ванадия, входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов, со 179 до 151, соответственно увеличиваются значения R^*/V^{4+} : с 3,96 до 8,57. Асфальтены из нефти после опыта характеризуются наибольшим содержанием парамагнитных центров, соответственно и показателем R^*/V^{4+} , что согласуется с большей степенью их ароматичности по сравнению с исходными асфальтенами по данным ИК-спектроскопии.

Проведенное сравнительное исследование состава и свойств нефти в процессе модельного лабораторного эксперимента показало увеличение доли углеводородов в групповом составе в результате деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, а также увеличение содержания ароматических структур в нефти и асфальтенах после опыта. Таким образом, каталитический акватермолиз может рассматриваться как перспективный процесс преобразования высоковязких нефтей и природных битумов при разработке технологий добычи нетрадиционных источников углеводородного сырья.

Литература

1. Артемьев В.Ю., Григорьев Е.Б., Шигидин О.А. Инфракрасная спектрометрия как один из методов контроля при разработке ачимовских отложений Уренгойского НГКМ // Вести газовой науки. – 2013. – №1 (12). – С. 21.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова, Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. Стратегия развития нефтебитумного комплекса Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов // Нефть. Газ. Новации. – Самара, 2012. – № 2. – С. 14 – 19.